

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-119726

(43) 公開日 平成8年(1996)5月14日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 4 B 35/195  
35/00C 0 4 B 35/ 16  
35/ 00A  
V

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-209949

(22) 出願日 平成7年(1995)7月25日

(31) 優先権主張番号 特願平6-225904

(32) 優先日 平6(1994)8月25日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004260

日本電装株式会社

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地

(72) 発明者 西村 養

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電

装株式会社内

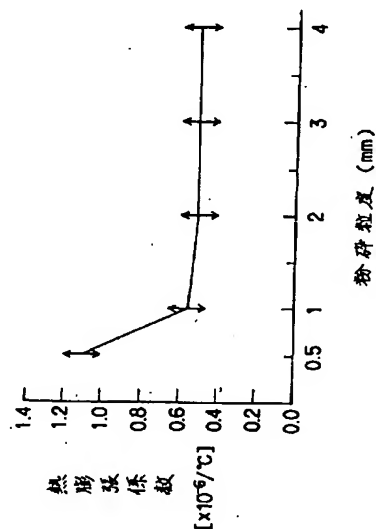
(74) 代理人 弁理士 高橋 祥泰

(54) 【発明の名称】 コーディエライトセラミック体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 再生原料を用いて、低熱膨張のコーディエライトセラミック体を安価に製造することができる、コーディエライトセラミック体の製造方法を提供すること。

【解決手段】 コーディエライトセラミック体の製造工程において回収される、未焼成の再生原料を粉砕して粉砕物を作成する。該粉砕物より、直径1mm未満の粉砕物を除去する。次に、残った粉砕物に水分を加え、且つ、混練することによって、再生粘土を作成する。再生粘土を成形し、焼成してコーディエライトセラミック体を得る。例えば、直径1mm未満の粉砕物の除去の後には、実質的に直径1mm以上の粉砕物が残る。この除去は、例えば、目開き1mm以上の篩により行う。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 コーディエライトセラミック体の製造工程において回収される、未焼成の再生原料よりコーディエライトセラミック体を製造する方法であって、前記再生原料を粉砕して粉砕物を作成し、該粉砕物より、直径1mm未満の粉砕物を除去し、残った粉砕物に水分を加え、かつ、混練することによって、再生粘土を作成し、該再生粘土を成形し、焼成することを特徴とするコーディエライトセラミック体の製造方法。

【請求項2】 請求項1において、直径1mm未満の粉砕物の除去に当たっては、分級することによって、実質的に直径1mm以上の粉砕物を残すことを特徴とするコーディエライトセラミック体の製造方法。

【請求項3】 請求項1又は2において、前記直径1mm未満の粉砕物の除去の際には、直径200mmを超える粉砕物の除去をも行うことによって、実質的に直径が1mm以上かつ200mm以下の粉砕物を残すことを特徴とするコーディエライトセラミック体の製造方法。

【請求項4】 コーディエライトセラミック体の製造工程において回収される、未焼成の再生原料よりコーディエライトセラミック体を製造する方法であって、前記再生原料を粉砕して粉砕物を作成し、100kgの粉砕物を篩の目開きが1mmであり、振動数が40Hzであって、かつ処理能力が30kg/分の条件で分級した時と同程度以上の分級によって、前記粉砕物を分級し、分級された前記粉砕物のうち直径の大なる粉砕物に水分を加え、混練することによって、再生粘土を作成し、該再生粘土を成形し、焼成することを特徴とするコーディエライトセラミック体の製造方法。

【請求項5】 請求項4において、前記直径1mm未満の粉砕物の除去に当たっては、分級することによって、実質的に直径1mm以上の粉砕物を残すことを特徴とするコーディエライトセラミック体の製造方法。

【請求項6】 請求項4又は5において、前記直径1mm未満の粉砕物の除去の際には、直径200mmを超える粉砕物の除去をも行うことによって、実質的に直径が1mm以上かつ200mm以下の粉砕物を残すことを特徴とするコーディエライトセラミック体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【技術分野】 本発明は、コーディエライトセラミック体の製造工程において回収される未焼成の再生原料を用いて、コーディエライトセラミック体を製造する、コーディエライトセラミック体の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来技術】 コーディエライトセラミック体は、耐熱性を有し、また、広い温度範囲において、低い熱膨張係数を有することが知られている。このため、コーディエライトセラミック体は、各種排気ガス中のHC、CO、NO<sub>x</sub>等を浄化するために用いるハニカム状触媒担体とし

て、特に注目されている。

【0003】 コーディエライトセラミック体を製造するに当たっては、タルク、カオリン、アルミナ等の出発原料を成形し、焼成する。コーディエライトセラミック体を低熱膨張性とするためには、上記製造過程において、出発原料の粒子の直径、原料組成等を最適化する必要がある。また、コーディエライトセラミック体を経済的に製造するには、成形工程から焼成工程に移行する際に除外される未焼成の成形体又はその破片等の廃棄物を、再生原料として再生使用することが望ましい。

## 【0004】

【解決しようとする課題】 しかしながら、上記再生原料を用いて製造されたコーディエライトセラミック体は、元来の上記原料を用いて製造されたコーディエライトセラミック体に比べて、その熱膨張係数が大きくなり、耐熱性が劣化するという問題がある。特に、低熱膨張性が要求される自動車排気ガス浄化用の触媒担体としては、使用できないものであった。

【0005】 そこで、かかる問題の対処方法として、従来、コーディエライトセラミック体の加圧成形面におけるプロトエンスタタイト面とコーディエライト面とのX線回折ピーク強度が一定値となるように、再生原料を調整する方法が提案されている（特公平3-72032号公報）。しかし、この方法においては、再生原料を得る方法として具体的な方法が開示されておらず、当業者が好ましい再生原料を簡易に得ることは困難であった。

【0006】 本発明はかかる従来の問題点に鑑み、再生原料を用いて、低熱膨張のコーディエライトセラミック体を安価に製造することができる、コーディエライトセラミック体の製造方法を提供しようとするものである。

## 【0007】

【課題の解決手段】 本発明は、コーディエライトセラミック体の製造工程において回収される、未焼成の再生原料よりコーディエライトセラミック体を製造する方法であって、前記再生原料を粉砕して粉砕物を作成し、該粉砕物より、直径1mm未満の粉砕物を除去し、残った粉砕物に水分を加え、かつ、混練することによって、再生粘土を作成し、該再生粘土を成形し、焼成することを特徴とするコーディエライトセラミック体の製造方法にある。

【0008】 本発明において最も注目すべきことは、上記再生原料を粉砕した後、直径1mm未満の粉砕物を除去することである。

【0009】 次に、本発明の作用について説明する。本発明のコーディエライトセラミック体の製造方法においては、再生原料を粉砕し、直径1mm未満の粉砕物を除去している。そのため、残った粉砕物の直径は、実質的に1mm以上となる。このため、粉砕物中の粒子の破損が少なく、偏平な形状を有している。そのため、成形時の圧力により、粉砕物中の再生原料の結晶軸を配向させ

ることができる。このように、結晶軸が配向した再生原料の成形体を焼成すると、その焼結体も結晶軸を配向した状態となる。その結果、結晶軸方向の熱膨張係数が異なる異方性のコーディエライトセラミック体を得ることができる。

【0010】以上のごとく、本発明の製造方法によれば、コーディエライトセラミック体の製造工程において回収されるスクラップを、再生原料として有効に利用することができる。このため、原料歩留りの著しい向上が達成され、コスト低減を図ることができ、安価なコーディエライトセラミック体を製造することができる。上記製造方法により得られたコーディエライトセラミック体は、例えば、自動車排気ガス浄化装置におけるハニカム担体として有効に使用することができる。また、産業用熱交換機等にも用いることができる。

【0011】次に、本発明を詳しく説明する。上記再生原料は、コーディエライトセラミック体を製造するための成形体に利用されなかった、未焼成の成形体又はその破片である。この再生原料は、タルク、カオリン、アルミナ等の、コーディエライトセラミック体の一般的な組成成分からなる。この再生原料には、新たなコーディエライト原料を添加、混合することもできる。

【0012】上記再生原料は粉砕して用いる。再生原料の中には、一般のコーディエライトセラミック体を作成する際に用いるバインダが混在している。バインダはコーディエライトセラミック体の組成粒子の結合材であるため、再生原料は比較的大きな塊となっている。このため、この塊の再生原料を粉砕し、適切な大きさに分解する。

【0013】なお、粉砕を容易にするため、上記再生原料は、予め乾燥しておくことが好ましい。粉砕の程度は、粉砕物の中に直径1mm以上のものが十分に残留する程度とする。粉砕方法としては、ジョークラッシュャ、ローラミル、ピンミルがある。

【0014】次に、この粉砕物の内、直径1mm未満のものを除去する。粉砕物の中に、直径1mm未満のものが残ると、低熱膨張又は低熱膨張係数を有するコーディエライトセラミック体を得ることが困難となる。

【0015】分級により残す粉砕物は、実質的に直径1mm以上のものであればよい。例えば、実質的に直径2mm以上の粉砕物を残し、これを用いてコーディエライトセラミック体を製造することもできる。直径1mm未満の粉砕物の除去の際には、直径200mmを超える粉砕物をも除去することによって、実質的に直径1mm以上で且つ直径200mm以下の粉砕物を残すことが好ましい。直径200mmを超える粉砕物が残ると、水分を加えて混練した場合にも、再生原料を得ることができないおそれがある。

【0016】ここで、上記の実質的に直径1mm以上の粉砕物とは、直径1mm以上の粉砕物に、直径1mm未

満の粉砕物が付着するなどして、直径1mm未満の粉砕物を完全に分級することができないため、残った直径1mm以上の粉砕物の中にわずかに直径1mm未満の粉砕物が混入していることをいう。直径1mm未満の粉砕物が混入していることは、コーディエライトセラミック体の結晶軸の配向性を低下させることとなるため、可能な限り混入を防止することが好ましい。かかる観点より、実質的に残った直径1mm以上の粉砕物の中には、直径1mm未満の粉砕物が0~3重量%以下混入していることが好ましい。3重量%を超える場合には、コーディエライトセラミック体の結晶軸の配向性が低下するおそれがある。上記粉砕物の直径は、目開き1mm以上の篩残差測定法により測定される。

【0017】上記粉砕物の除去は、例えば、粉砕物を分級することによって、実質的に直径1mm以上の粉砕物を残し、直径1mm未満の粉砕物を除去する。上記の粉砕物の分級は、例えば、目開きが1mm以下の篩、直径1mm未満の粉砕物を除去できる程度の強さの気流により行うことができる。

【0018】上記コーディエライトセラミック体の製造方法としては、例えば、コーディエライトセラミック体の製造工程において回収される、未焼成の再生原料よりコーディエライトセラミック体を製造する方法であって、前記再生原料を粉砕して粉砕物を作成し、100kgの粉砕物を篩の目開きが1mmであり、振動数が40Hzであって、かつ処理能力が30kg/分の条件で分級した時と同程度以上の分級によって、前記粉砕物を分級し、分級された前記粉砕物のうち直径の大なる粉砕物に水分を加え、混練することによって、再生粘土を作成し、該再生粘土を成形し、焼成することの特徴とするコーディエライトセラミック体の製造方法である。

【0019】上記の製造方法において、粉砕物の分級は、100kgの粉砕物を篩の目開きが1mmであり、振動数が40Hzであって、かつ処理能力が30kg/分の条件で行うか、又はこの条件と同程度以上の条件で行う。これにより、低熱膨張のコーディエライトセラミック体を安価に、かつ容易に製造することができる。具体的には、分級する粉砕物の重量が100kg以上であり、篩の目開きが1mm以上であり、振動数が40Hz以上であり、又は、処理能力が30kg/分以上である条件で行う。また、上記の篩を用いる方法以外にも、上記と同程度以上の分級性能を有する方法であれば、支障なく分級をすることができる。

【0020】直径1mm未満の粉砕物を除去するに当たっては、分級により、実質的に直径1mm以上の粉砕物が残る。直径1mm未満の粉砕物の除去の際には、上記と同様の理由により、直径200mmを超える粉砕物をも除去して、実質的に1mm以上かつ200mm以下の粉砕物を残すことが好ましい。

【0021】直径1mm以上の粉砕物には、水分を加

え、混練し、所望の形状に成形して用いる。混練の際には、メチルセルロース等のバインダを添加することができる。この成形体は、一般のコーディエライトセラミック体の製造過程における焼成温度と同程度の温度で、焼成する。具体的には、1350～1450℃で焼成することが好ましい。1350℃未満の場合には、良好なコーディエライト結晶が得られないおそれがある。一方、1450℃を超える場合には、成形体が溶解するおそれがある。上記焼成前には、成形体を乾燥することが好ましい。これにより、焼成時に、急激な水分蒸発によってコーディエライトセラミック体にクラックが発生することを防止することができる。

【0022】

【発明の実施の形態】

実施形態例1

本発明の実施形態例に係るコーディエライトセラミック体の製造方法について説明する。本例は、コーディエライトセラミック体の製造工程において回収される未焼成の再生原料を用いて、コーディエライトセラミック体を製造する方法である。

【0023】上記再生原料は、表1に示す組成であって、未焼成の乾燥物である。この乾燥物100kgを、ロールクラッシャーに投入し、回転数50RPM、処理能力20kg/分の条件で粉砕した。次に、この粉砕物\*

表1 再生原料の組成

成 分		(重量%)
セラミック原料	カオリン	35
	タルク	27
	アルミナ	4
	水酸化アルミニウム	12
有機バインダ	メチルセルロース	3
水 分		19

【0027】実施形態例2

本例においては、図1に示すごとく、分級工程により得られた粉砕物の粉砕粒度とコーディエライトセラミック体の熱膨張係数との関係を測定した。測定に際し、粉砕物の分級は、篩の目開きの大きさを0.5～4mmの範囲で変化させた。各分級毎の粉砕物を用いて、実施例1

\*を篩目開き1mmで、振動数40Hz、処理能力30kg/分の条件で分級して、直径1mm未満の粉砕物を26kg除去した。これにより、直径が1mm以上でかつ3mm未満の粉砕物を62kg、また直径1mm以上の粉砕物を12kg残した。

【0024】次に、上記直径1mm以上の粉砕物に水分を加え、混練して、再生粘土を作成した。この再生粘土を、金型を用いた押出成形法により、成形した。この成形体は、リブ厚さが0.18mmであり、1平方センチ

当たりのセル数が約62個のハニカム体である。次に、この成形体を高周波乾燥機を用いて乾燥した。乾燥後、1400℃、5時間焼成して、ハニカム状のコーディエライトセラミック体を得た。

【0025】得られたコーディエライトセラミック体の

40～800℃における平均熱膨張係数は、 $0.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であった。このコーディエライトセラミック体に排気ガス浄化用触媒を担持し、これを自動車の排気ガス浄化装置に取り付けた。そして、通常の浄化装置と同様にテストした。その結果、本例の再生原料を用いて製造したコーディエライトセラミック体は、一般のコーディエライトセラミック体と同様に、優れた耐久性、耐熱性を示した。

【0026】

【表1】

と同様にコーディエライトセラミック体を製造した。各コーディエライトセラミック体の40～800℃における平均熱膨張係数を測定した。その結果を図1に示した。

【0028】同図より、直径が1mm以上の粉砕物を用いた場合には、低い熱膨張係数が得られた。一方、直径

が1mm未満の粉砕物を用いた場合には、直径が小さくなるほど急激に熱膨張係数が上昇した。このことから、分級により直径1mm未満の粉砕物を除去し、直径1mm以上の粉砕物だけを用いることにより、一般のコーディエライトセラミック体と同様に、低熱膨張係数のコーディエライトセラミック体を製造することができることがわかる。

【0029】

＊【発明の効果】本発明によれば、再生原料を用いて、低熱膨張のコーディエライトセラミック体を安価に製造することができる、コーディエライトセラミック体の製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施形態例2の、粉砕物の粉砕粒度に対するコーディエライトセラミック体の熱膨張係数の特性線図。

＊

【図1】

